

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126852

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

H05B 3/46

B28B 11/00

H05B 3/12

H05B 3/18

(21)Application number : 11-304639

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1999

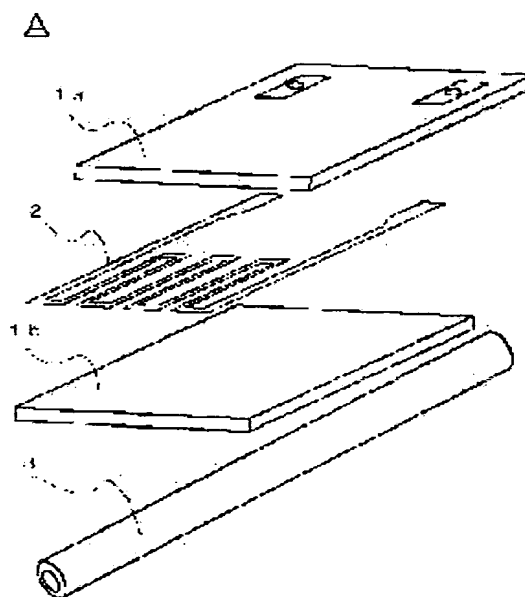
(72)Inventor : SUEMATSU YOSHIRO
NODA YOSHIRO

(54) METHOD OF MANUFACTURING CERAMIC HEATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing ceramic heater that can completely prevent dust from remaining when stacking and compressing a green sheet in manufacturing the ceramic heater where a heater resistor is arranged between ceramic substrates.

SOLUTION: A ceramic heater is obtained by making green sheet through mixing a slurry composed of 1-octadecanol, polyvinyl butyral, dibutyl phthalate as a softener, and blending solvent of methyl ethyl ketone and toluene all of 1-10 weight with raw materials of ceramic consisting of Al₂O₃ powder, SiO₂ powder, CaCO₃ powder, and MgCO₃ powder of 100 weight and a sintering assisting component of 100 weight, producing a green sheet by the doctor blade method, compressing it at 65° C and pressure 4 MPa by a compressing unit after stacking it on another green sheet into which a heater pattern is formed, and winding it on an insulator rod, and calcining it at 1530-1550° C for 1-2 hours.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-126852
(P2001-126852A)

(43)公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 5 B 3/46		H 0 5 B 3/46	3 K 0 9 2
B 2 8 B 11/00		3/12	A 4 G 0 5 5
H 0 5 B 3/12		3/18	
3/18		B 2 8 B 11/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-304639

(22)出願日 平成11年10月26日(1999. 10. 26)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 末松 義朗

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 野田 芳朗

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

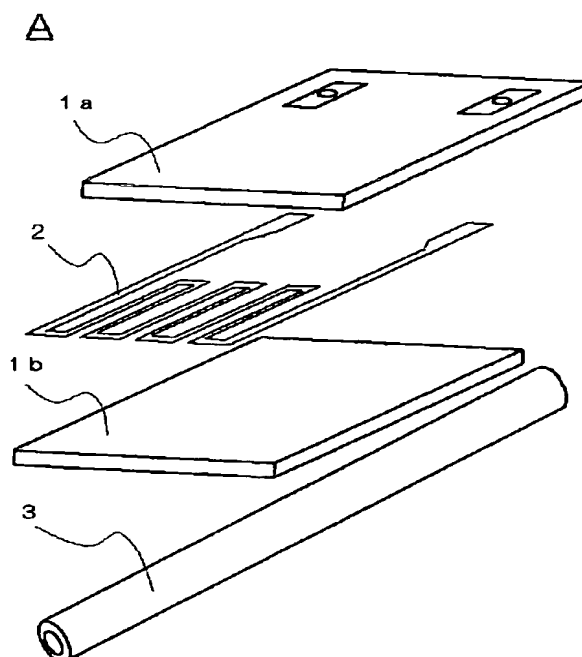
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックヒータの製造方法

(57)【要約】

【課題】 セラミック基板の間に発熱抵抗体が配設されたセラミックヒータの製造において、グリーンシートの積層圧着時の塵芥の残留を完全に防止することができるセラミックヒータの方法を提供する。

【解決手段】 Al_2O_3 粉末、 SiO_2 粉末、 $CaCO_3$ 粉末及び $MgCO_3$ 粉末からなるセラミック原料並びに焼結助剤100重量部に、1～10重量部の1-オクタデカノール、ポリビニルブチラル、軟化剤であるジブチルフタレート及びメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を配合したスラリーをドクターブレード法によってグリーンシートを作製し、ヒータパターンの形成された他のグリーンシートに積層後、圧着装置によって、温度65℃、圧力4MPaで圧着し、碍管に巻き付け、1530～1550℃で1～2時間焼成してセラミックヒータを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一面に形成されるヒータパターンを備える一のグリーンシートの、該一面に、他のグリーンシートを圧着し、これらを一体に焼成するセラミックヒータの製造方法において、該圧着する際に、該一のグリーンシート及び該他のグリーンシートのうちの少なくとも一方を、該グリーンシートに含まれるバインダの融点のうちの最も低い融点を上回る温度に加熱して圧着することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項2】 上記最も低い融点は30～80℃である請求項1記載のセラミックヒータの製造方法。

【請求項3】 上記最も低い融点を有するバインダを含有する上記グリーンシートには、更に、該融点を上回る融点又は分解温度を有するバインダが含有される請求項1記載のセラミックヒータの製造方法。

【請求項4】 上記最も低い融点を有するバインダを含有するグリーンシートに含有される該最も低い融点を有するバインダは、セラミック原料及び焼結助剤の合計量を100重量部とした場合に、1～10重量部である請求項1記載のセラミックヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックヒータの製造方法に関し、耐久性の高いセラミックヒータを製造する方法に関する。本発明によると、自動車用酸素センサ、グローシステム、半導体加熱用セラミックヒータ及び石油ファンヒータ等に使用される石油気化用熱源等として使用されるセラミックヒータを製造することができる。

【0002】

【従来の技術】セラミックヒータは、一般にグリーンシートの表面にヒータパターンを印刷し、このヒータパターンを覆うように他のグリーンシートを積層し、その後、一体に焼成して得ることができる。従来、このグリーンシートの積層工程においては、グリーンシートの所定の部位、通常、その全面に溶剤を塗布し、その後、余剰の溶剤を拭き取り、次いで、グリーンシートを重ね合わせ、圧着装置等により加圧して圧着している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような方法によりグリーンシートを積層する場合、布等による溶剤の拭き取りの際に、グリーンシート上に塵埃が残留し易く、焼成により塵芥の存在した部位は微細な空隙となる。この空隙は、時に連通することもあり、十分に発熱抵抗体を密封し、酸化を防ぐことができないことがあった。そのため、発熱抵抗体の抵抗値の上昇や、発熱抵抗体の断線を招くことがあった。本発明は、上記の問題点を解決するものであり、塵芥をグリーンシート上に残留させることなく、積層することができ、発熱抵抗体の耐久性を長期にわたり保持することのできるセラミック

ヒータの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】第1発明のセラミックヒータの製造方法は、一面に形成されるヒータパターンを備える一のグリーンシートの、該一面に、他のグリーンシートを圧着し、これらを一体に焼成するセラミックヒータの製造方法において、該圧着する際に、該一のグリーンシート及び該他のグリーンシートのうちの少なくとも一方を、該グリーンシートに含まれるバインダの融点のうちの最も低い融点を上回る温度に加熱して圧着することを特徴とする。

【0005】上記「一のグリーンシート及び他のグリーンシート」には、少なくとも1種のバインダが含有されている。ヒータパターンを備える一のグリーンシート及びこのグリーンシートに積層される他のグリーンシートの少なくとも一方に含有されたバインダのうち、最も融点の低いバインダ（以下、単に「低融点バインダ」ともいう。）の融点を上回る温度に、この低融点バインダを含有するグリーンシートを加熱後圧着することにより、少なくとも一部の低融点バインダは、加熱によりグリーンシート外に滲みだし、圧着時に両グリーンシートを接着する役目をはたす。圧着後、温度が低下すると共に低融点バインダは固化し、2枚のグリーンシートは十分に密着される。従って、溶剤の塗布及び拭き取りの工程は必要とせず、塵埃の残留を防止することができる。

【0006】この低融点バインダは、通常、圧着される2枚のグリーンシートのうちの一方に含有されれば、その効果は発揮されるが、両方に含有されてもよい。また、この低融点バインダの融点は、所期の効果が得られる限り特に限定はされない。しかし、この融点が低すぎる場合はグリーンシートの保管、並びに室温においても低融点バインダが滲出する場合があること等のように圧着時の作業等において、取り扱い難くなるため好ましくない。一方、この融点が高すぎる場合は、圧着の温度を高くする必要がある、必要以上のエネルギーを消費することとなる。従って、低融点バインダの融点は第2発明のように、30～80℃（より好ましくは50～70℃）であることが好ましい。この温度が、50℃、特に30℃未満であると、室温が高い場合は圧着時以外にも低融点バインダが滲出することがあり、70℃、特に80℃を超えると耐熱性の高い治具を必要とする。

【0007】このような低融点バインダとしては、1-トリデカノール（融点：30.6℃）、1-テトラデカノール（融点：36.4℃）、1-ヘキサデカノール（融点：49.5℃）及び1-オクタデカノール（融点：57℃）等の高級アルコールを使用することができる。また、カプリン酸（融点：31.4℃）、ラウリン酸（融点：44℃）、ミリスチン酸（融点：53.8℃及び57.5～58℃）、パルミチン酸（融点：63～64℃）、ステアリン酸（融点：64～70℃）及びイ

コサン酸（融点；75.5℃）等の高級カルボン酸、並びにノナデカン（32℃）、イコサン（融点；36～37℃）等の高級炭化水素等を挙げることができる。これらは2種以上を同時に使用することができる。

【0008】更に、第3発明のように、最も低い融点を有するバインダを含有するグリーンシートには、更に、この融点を上回る融点又は分解温度を有するバインダ（以下、単に「高融点バインダ」ともいう。）が含有されることが好ましい。即ち、主にグリーンシート同士の接着を行う低融点バインダと、これとは別に、グリーンシートの形状維持を主に担う高融点バインダを含有することが好ましい。これにより、グリーンシートの形状は十分に保持し、且つ十分なグリーンシート同士の接着も行われる。この高融点バインダの融点又は分解温度は、低融点バインダの融点よりも、5℃以上高い温度であることが好ましい。この温度差が小さいと圧着不良を生じることがあり好ましくない。

【0009】このような高融点バインダとしては、ポリビニルブチラール、各種のセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、各種の石油樹脂等を挙げることができる。これらは2種以上を同時に使用することができる。高融点バインダが融解せず、且つ低融点バインダが融解し、流動し得る温度範囲においてグリーンシートを積層し、圧着することにより、圧着後のグリーンシートにおける膨れ、圧着むら等が防止される。

【0010】また、低融点バインダは第4発明のように、セラミック原料及び焼結助剤の合計量を100重量部とした場合に、1～10重量部（より好ましくは2～5重量部）含有されることが好ましい。低融点バインダの含有量が1重量部未満であると加熱時に低融点バインダが十分に滲出せず、グリーンシートを密着させ難い。一方、この含有量が10重量部を越えると、低融点バインダの滲出が過剰となり、圧着装置、使用する治具等が汚損され易い。また、圧着後のグリーンシートに膨れ等が発生することもあり好ましくない。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

〔1〕セラミックヒータの構造

図1は、丸棒状セラミックヒータを分解し、展開した状態を示す斜視図である。このセラミックヒータAは、グ

リーンシートが焼成されてなるセラミック基板1a、1b、これらのセラミック基板の間に配設される発熱抵抗体2、及びセラミック基板1a、1b及び発熱抵抗体2が一体に巻き付けられている導管3を備える。

【0012】〔2〕セラミックヒータの製造方法

（1）低融点バインダを含有しないグリーンシートaの作製

90重量部の Al_2O_3 粉末（純度；99.9%、平均粒径；1.8 μm ）、5重量部の SiO_2 （純度；99.9%、平均粒径；1.4 μm ）、3重量部の $CaCO_3$ （純度；99.9%、平均粒径；3.2 μm ）及び2重量部の $MgCO_3$ （純度；99.9%、平均粒径；4.1 μm ）のセラミック原料並びに焼結助剤に、8重量部のポリビニルブチラール（加温後分解）、4重量部の軟化剤であるジブチルフタレート及び70重量部のメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を配合し、ボールミルによって混合し、スラリー状の混合物を調製した。その後、これを減圧脱泡し、ドクターブレード法によって厚さ0.3mmのグリーンシートaを作製した。

【0013】（2）発熱抵抗体パターン及び配線パターンの印刷

タングステン粉末とアルミナ粉末を用いて調製したタングステンペーストを、厚膜印刷法によりグリーンシートaの一表面に印刷し、ヒータパターンを形成した。

【0014】（3）低融点バインダを含有するグリーンシートbの作製

（1）と同様な組成であり、その合計量が100重量部であるセラミック原料並びに焼結助剤に、表1に示す量比の1-オクタデカノール（低融点バインダ、融点；57℃）、13重量部のポリビニルブチラール及び7重量部の軟化剤ジブチルフタレートを配合した。

【0015】また、メチルエチルケトン及びトルエンにエタノールを、上記セラミック原料及び焼結助剤の合計量100重量部に対して、78重量部加えた。その後、（1）と同様にしてセラミック基板1bを構成することとなる厚さ0.2mmのグリーンシートbを、1-オクタデカノールの含有量毎に100枚ずつ作製した。上記エタノールは、1-オクタデカノールを溶解させ、グリーンシート中における1-オクタデカノールの分散性を向上させることができる。

【0016】

【表1】

表 1

		低融点バインダ 含有量 (重量部)	接着状態 (%)	連続通電試験
実 験 例	1	0 (溶剤塗布)	7 %に膨れ発生	断線発生
	2	1	良好	断線なし
	3	5		
	4	8		
	5	10	5 %膨れ発生	
	6	15	10 %膨れ発生	

尚、実験例1は本発明の範囲外であり、低融点バインダを含有させず、溶剤を塗布して圧着した。

【0017】(4) セラミックヒータ成形体の作製及び焼成

グリーンシートaのヒータパターンが形成された面に、グリーンシートbの一表面を重ね合わせ、これらを圧着装置によって、温度65℃、圧力4MPaで1分間加熱及び加圧して圧着した。その後、グリーンシートbの他表面にアルミナペーストを塗布し、この塗布面を内側として碍管に巻き付け、その外周を押圧してセラミックヒータ成形体を作製した。得られたセラミックヒータ成形体を、1530～1550℃で1～2時間焼成して、7種類700個のセラミックヒータを得た。

【0018】(5) 評価

(4) で得られたセラミックヒータの表面状態を目視にて観察し、その状態を評価した。更に、これらのセラミックヒータに14Vの直流電圧を印加し、常温常圧で大気中において2000時間の連続通電試験を行った。その結果を表1に併記する。

【0019】表1の結果によると、実験例1では、接着状態はセラミックヒータ100本中7本に膨れが認められた。また、連続通電試験においては一部に断線が生じた。実験例2～5では特に良好な接着状態であり、連続通電試験による断線も生じなかった。実験例6では、100本中5本の接着状態に膨れが認められたが、連続通電試験においては断線は生じず、十分に実用的であるこ

とが分かる。実験例7においては100本中10本の接着状態に膨れが認められたが、連続通電試験においては断線は生じず、十分に実用的であることが分かる。しかし、生産性の面からは膨れの発生率が高く低融点バインダは10重量部以下の含有量とすることが好ましいことが分かる。

【0020】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、低融点バインダは、前記に例示のものに限られず、バインダの機能を有し、且つ融点の低い化合物であれば、他のものも使用することができる。更に、低融点バインダとして1-オクタデカノールを使用する場合、これを溶解させ、グリーンシート中における分散性を向上させることができるエタノールは、メチルエチルケトン及びトルエンの合計量を100重量部とした場合に、10～20重量部とすることが好ましい。

【0021】

【発明の効果】第1発明によれば、長期にわたる使用においても発熱抵抗体の劣化を防止することのできるセラミックヒータを得ることができる。

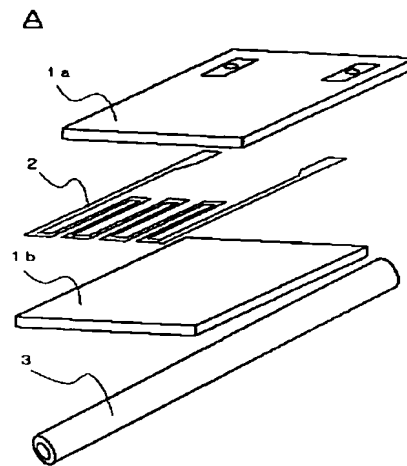
【図面の簡単な説明】

【図1】 セラミックヒータの分解斜視図である。

【符号の説明】

A；セラミックヒータ、1a、1b；グリーンシート、2；発熱抵抗体、3；碍管。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K092 PP16 QA01 QA05 QB02 QB24
QB32 QB62 RA02 RB05 RD09
RF03 RF11 RF17 RF26 TT37
VV19 VV28
4G055 AA08 AB01 AC00 BA01 BA22
BA26 FA07